

JP-A-2001-226329

Laid-Open Date: August 21, 2001

Application No.: 2000-41844

Application Date: February 18, 2000

5 Applicant: Nippon Shokubai Co., Ltd.

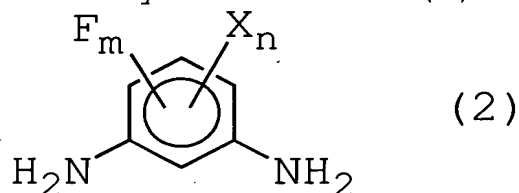
1. Title of the Invention:

METHOD FOR PRODUCING HALOGENATED M-PHENYLENEDIAMINE  
COMPOUND

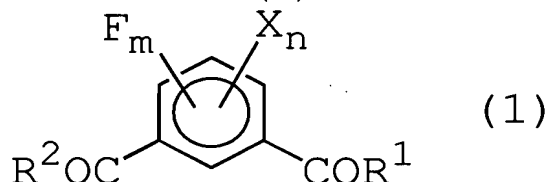
10

2. Claims

1. A method for producing halogenated m-phenylenediamine  
compound represented by the formula (2):

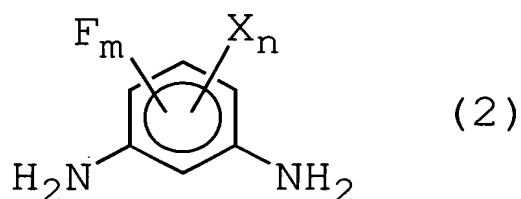


15 which method comprises reacting a phthaloyl compound (I)  
represented by the formula (1):

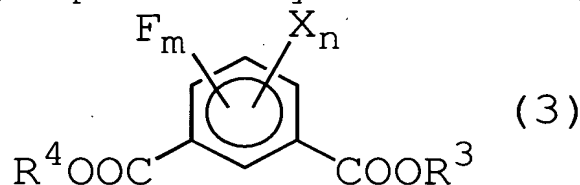


wherein in the above formulae (1) and (2), X stands for a  
chlorine atom or a bromine atom; R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently stands  
20 for a hydroxyl group, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms  
or an alkoxy group of 1 to 5 carbon atoms; m is an integer  
in the range of 1 to 4; n is an integer in the range of 0  
to 3; and the sum of m and n (m+n) is not more than 4,  
with hydrazoic acid and/or sodium azide in a strong acid.

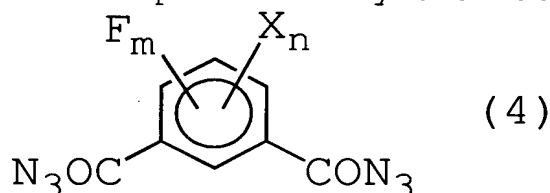
25 2. A method for producing halogenated m-phenylenediamine  
compound represented by the formula (2):



which method comprises reacting an isophthalic acid derivative (I) represented by the formula (3):



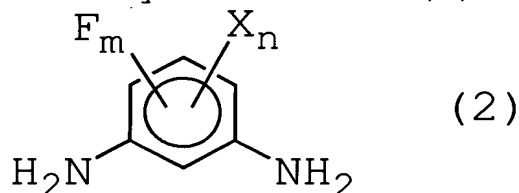
5 with hydrazine, and nitrous acid and/or sodium nitrite, to yield an acid azide represented by the formula (4):



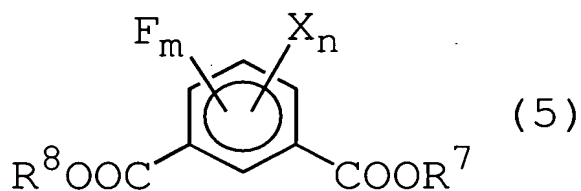
wherein in the above formulae (2), (3) and (4), X stands for a chlorine atom or a bromine atom; R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently  
 10 stands for a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; m is an integer in the range of 1 to 4; n is an integer in the range of 0 to 3; and the sum of m and n (m+n) is not more than 4,

and then subjecting the acid azide to thermal rearrangement  
 15 and hydrolysis.

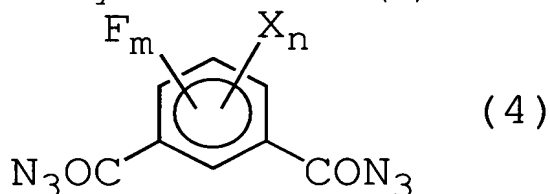
3. A method for producing halogenated m-phenylenediamine compound represented by the formula (2):



which method comprises reacting an isophthalic acid  
 20 derivative (II) represented by the formula (5):

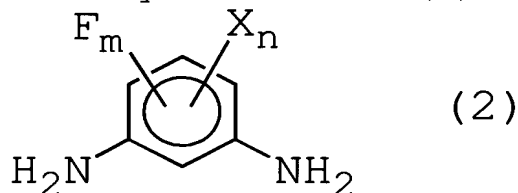


with hydrazoic acid and/or sodium azide, to yield an acid azide represented by the formula (4):

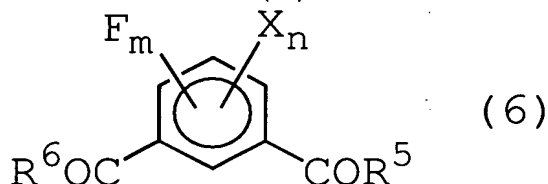


5 wherein in the above formulae (2), (4) and (5), X stands for a chlorine atom or a bromine atom; R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> independently stands for a hydrogen atom, an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, an alkoxy carbonyl group of 1 to 5 carbon atoms, or an alkyl carbonyl group of 1 to 5 carbon atoms; m is an integer  
 10 in the range of 1 to 4; n is an integer in the range of 0 to 3; and the sum of m and n (m+n) is not more than 4, and then subjecting the acid azide to thermal rearrangement and hydrolysis.

4. A method for producing halogenated m-phenylenediamine  
 15 compound represented by the formula (2):

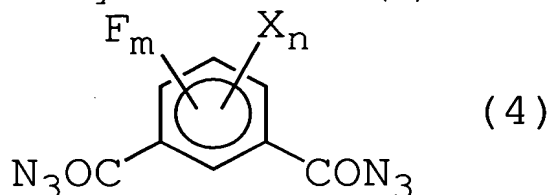


which method comprises reacting a phthaloyl compound (II) represented by the formula (6):



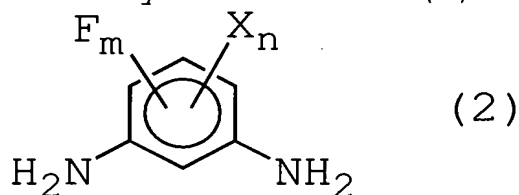
20 with hydrazoic acid and/or sodium azide, to yield an acid

azide represented by the formula (4):

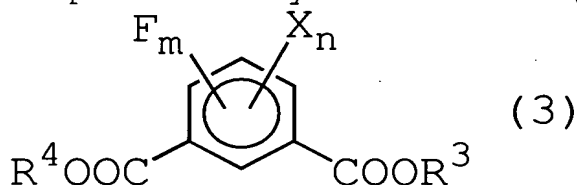


wherein in the above formulae (2), (4) and (6), X stands for a chlorine atom or a bromine atom; R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> independently stands for a halogen atom; m is an integer in the range of 1 to 4; n is an integer in the range of 0 to 3; and the sum of m and n (m+n) is not more than 4, and then subjecting the acid azide to thermal rearrangement and hydrolysis.

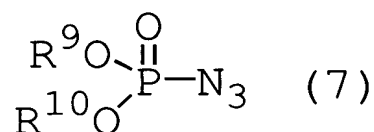
5. A method for producing halogenated m-phenylenediamine compound represented by the formula (2):



which method comprises reacting an isophthalic acid derivative (I) represented by the formula (3):

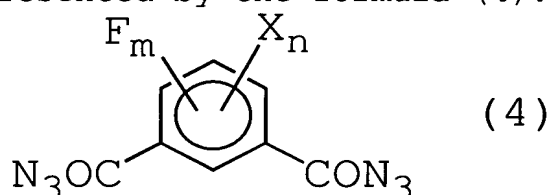


wherein in the above formulae (2) and (3), X stands for a chlorine atom or a bromine atom; R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently stands for a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms; m is an integer in the range of 1 to 4; n is an integer in the range of 0 to 3; and the sum of m and n (m+n) is not more than 4, with an azide compound represented by the formula (7):



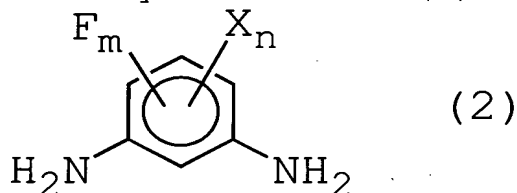
wherein  $\text{R}^9$  and  $\text{R}^{10}$  independently stands for an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, a cycloalkyl group of 3 to 8 carbon atoms, a benzyl group, or an unsubstituted or substituted phenyl group,

in a solvent in the presence of a Lewis base, to yield an acid azide represented by the formula (4):

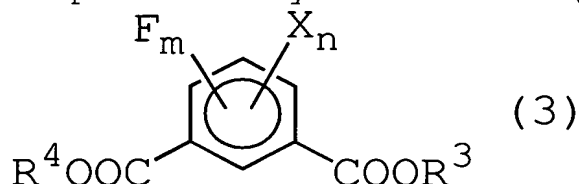


wherein in the above formula (4),  $\text{X}$ ,  $m$  and  $n$  are as defined above in the formulae (2) and (3), and then subjecting the acid azide to thermal rearrangement and hydrolysis.

6. A method for producing halogenated *m*-phenylenediamine compound represented by the formula (2):



which method comprises reacting an isophthalic acid derivative (I) represented by the formula (3):

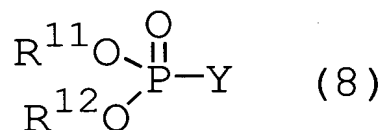


wherein in the above formulae (2) and (3),  $\text{X}$  stands for a chlorine atom or a bromine atom;  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$  independently stands for a hydrogen atom or an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms;

m is an integer in the range of 1 to 4; n is an integer in the range of 0 to 3; and the sum of m and n (m+n) is not more than 4,

with a halogenated phosphodiester represented by the formula

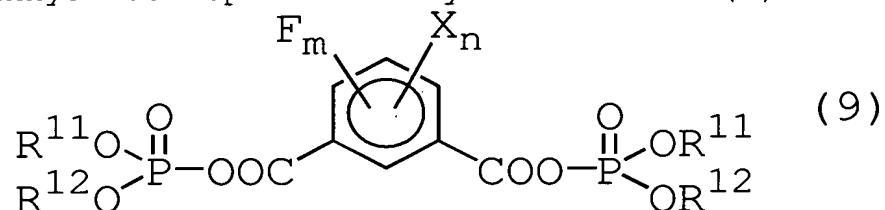
5 (8):



wherein Y stands for a halogen atom; R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> independently stands for an alkyl group of 1 to 5 carbon atoms, a cycloalkyl group of 3 to 8 carbon atoms, a benzyl group, or an unsubstituted or substituted phenyl group,

10

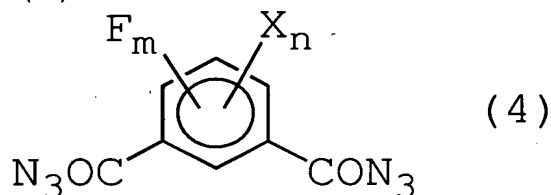
in a solvent in the presence of a Lewis base, to yield a mixed acid anhydride represented by the formula (9):



wherein in the above formula (9), X, m and n are as defined above in the formulae (2) and (3); and R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> are as defined above in the formula (8),

15

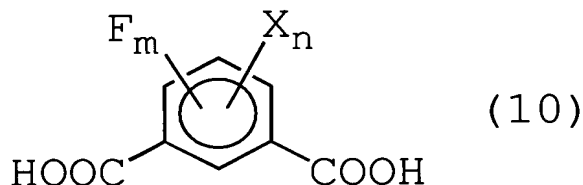
and then reacting the mixed acid anhydride with with hydrazoic acid and/or sodium azide, to yield an acid azide represented by the formula (4):



20

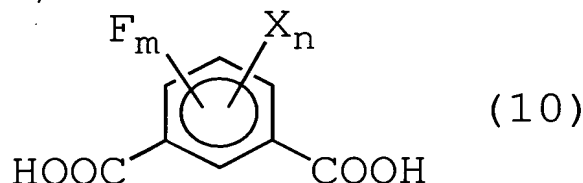
wherein in the above formula (4), X, m and n are as defined above in the formulae (2) and (3), and then subjecting the acid azide to thermal rearrangement and hydrolysis.

7. The method of claim 1, wherein the phthaloyl compound (I) is an isophthalic acid compound represented by the formula (10):



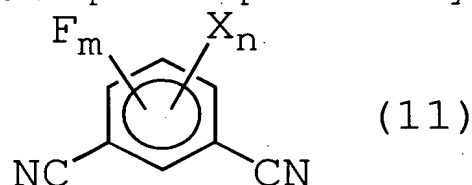
5 wherein X stands for a chlorine atom or a bromine atom; m is an integer in the range of 1 to 4; n is an integer in the range of 0 to 3; and the sum of m and n (m+n) is not more than 4.

8. The method of claim 2, 5, or 6, wherein the phthaloyl  
10 compound (I) is an isophthalic acid compound represented by the formula (10):



15 wherein X stands for a chlorine atom or a bromine atom; m is an integer in the range of 1 to 4; n is an integer in the range of 0 to 3; and the sum of m and n (m+n) is not more than 4.

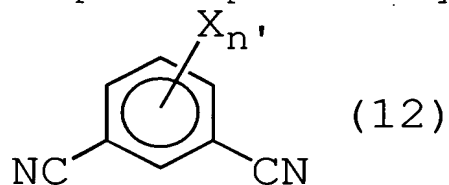
9. The method of claim 7 or 8, wherein the isophthalic acid compound is obtained by hydrolyzing a fluorinated isophthalonitrile compound represented by the formula (11):



20 wherein X stands for a chlorine atom or a bromine atom; m is an integer in the range of 1 to 4; n is an integer in the range of 0 to 3; and the sum of m and n (m+n) is not more

than 4.

10. The method of claim 9, wherein the fluorinated isophthalonitrile compound is obtained by reacting as isophthalonitrile compound represented by the formula (12):



5

wherein X stands for a chlorine atom or a bromine atom;  $n'$  is an integer in the range of 1 to 4, provided that  $n'$  is a sum of  $m$  and  $n$  ( $n'=m+n$ ), with a fluorinating agent.

<Translation of page 23, column 43, lines 25-40>

[0159] Example 2

In a three-neck flask of 300 ml, 2.0 g (8.40 mmol) of tetrafluoroisophthalic acid to be obtained in Synthetic  
5 Example 2, 40 ml of concentrated sulfuric acid, and 100 ml of chloroform were placed. The resultant mixture was heated to 50 °C with stirred, and then 1.31 g (20.15 mmol) of sodium azide was added thereto over 40 minutes. Then, the resultant mixture was stirred at 55 °C for 1.5 hours, cooled to room  
10 temperature, and ice was added thereto. Subsequently, an aqueous sodium hydroxide solution was added dropwise so as to give a pH value of 14. The resultant solution was extracted with chloroform, washed with concentrated brine, dried over magnesium sulfate. Then, a solvent was removed with an  
15 evaporator, to yield 1.70 g of a light brown solid. The resultant solid was purified by a silica gel column chromatography, to obtain 1.12 g (6.22 mmol) of tetrafluoro-m-phenylenediamine as a white solid (yield: 74.0%).

<Translation of page 23, column 44, lines 18-39>

[0161] Comparative Example 1

In a three-neck flask of 50 ml, 4.0 g (101.84 mmol) of sodium hydroxide and 25 ml of ion exchanged water were added.

5 Then, 1.09 ml (21.18 mmol) of bromine was added dropwise while being cooled in an ice bath, and then 2.0 g (8.47 mmol) of tetrafluoroisophthalamide was incorporated thereto. The resultant mixture was stirred under reflux for 20 hours, and cooled to room temperature. Subsequently, the resultant

10 mixture was extracted with isopropyl ether, washed with ion exchanged water, dried over magnesium sulfate. Then, a solvent was removed with an evaporator, to yield 2.42 g of a brown solid. The resultant solid was placed in a three-neck flask of 50 ml, and then 20 ml of 20% hydrochloric acid was

15 added thereto. The resultant mixture was stirred under reflux for 5 hours, and then cooled to room temperature. In a beaker of 500 ml into which ice water had been added in advance, the resultant solution was added dropwise thereto. Subsequently, an aqueous sodium hydroxide solution was added

20 dropwise so as to give a pH value of 14. Then the resultant solution was extracted with chloroform, washed with ion exchanged water, dried over magnesium sulfate. Then, a solvent was removed with an evaporator, to yield 0.25 g of a red-brown solid. The resultant solid was purified by a

25 silica gel column chromatography, to obtain 0.21 g (1.17 mmol) of tetrafluoro-m-phenylenediamine as a white solid (yield: 13.8%).

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226329

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

(51)Int.Cl. C07C209/56  
C07C211/52  
// C07B 61/00

(21)Application number : 2000-041844

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.2000

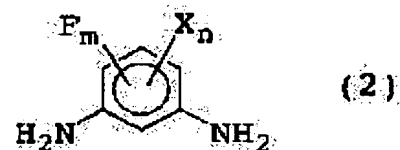
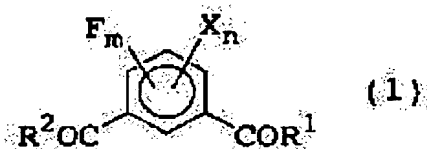
(72)Inventor : KONISHI MASAYOSHI  
YOKOO JUNKO  
OKUMURA YASUNORI

## (54) METHOD FOR PRODUCING HALOGENATED M-PHENYLENEDIAMINE COMPOUND

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a halogenated m-phenylenediamine compound in a high selectivity and in a high yield.

SOLUTION: This method for producing a halogenated m-phenylenediamine compound represented by the general formula (2) [X is chlorine atom or bromine atom; (m) is an integer of 1 to 4; (n) is an integer of 0 to 3; and (m)+(n) is  $\leq 4$ ], characterized by reacting a phthaloyl compound represented by the general formula (1) (R1 and R2 are each independently hydroxyl, a 1 to 5C alkyl or a 1 to 5C alkoxy) with hydrazoic acid or sodium azide in a strong acid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226329

(P2001-226329A)

(43) 公開日 平成13年 8 月21日 (2001. 8. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 209/56		C 0 7 C 209/56	4 H 0 0 6
211/52		211/52	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2000-41844(P2000-41844)

(22) 出願日 平成12年 2 月18日 (2000. 2. 18)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 小西 正芳

茨城県つくば市観音台 1 丁目25番地12 株  
式会社日本触媒内

(72) 発明者 横尾 純子

茨城県つくば市観音台 1 丁目25番地12 株  
式会社日本触媒内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外 4 名)

最終頁に続く

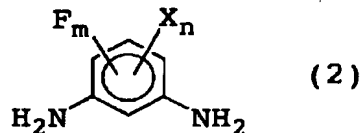
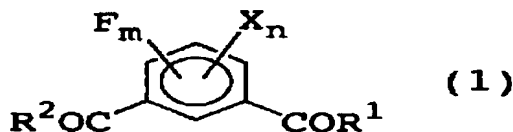
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高選択率でかつ高収率でハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物を製造する方法を提供する。

【解決手段】 下記式 (1) :

【化1】



(ただし、X、m及びnは上記式 (1) における定義と同様である) で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

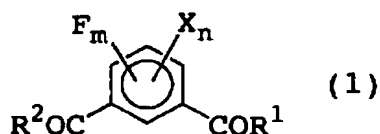
(ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水酸基、炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数1～5のアルコキシ基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である) で示されるフタロイル化合物 (I) を強酸中でアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることからなる下記式 (2) :

【化2】

## 【特許請求の範囲】

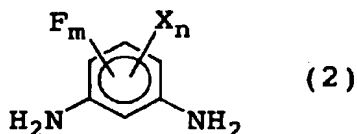
【請求項1】 下記式(1)：

【化1】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水酸基、炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数1～5のアルコキシ基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるフタロイル化合物(1)を強酸中でアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることからなる下記式(2)：

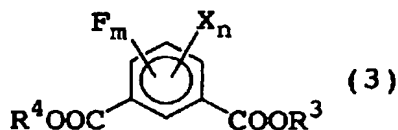
【化2】



ただし、X、m及びnは上記式(1)における定義と同様である、で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

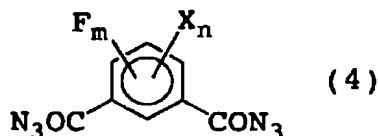
【請求項2】 下記式(3)：

【化3】



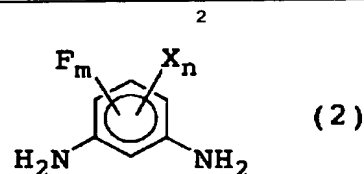
ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体(1)をヒドラジン、さらには亜硝酸および／または亜硝酸ナトリウムと反応させることにより下記式(4)：

【化4】



ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる下記式(2)：

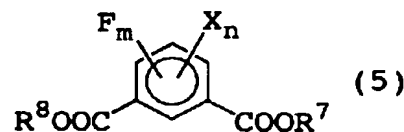
【化5】



ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

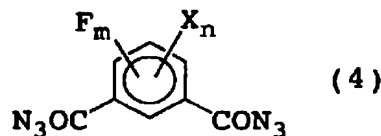
【請求項3】 下記式(5)：

【化6】



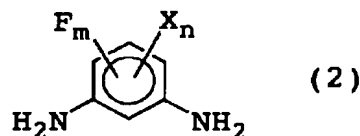
ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシカルボニル基または炭素原子数1～5のアルキルカルボニル基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体(11)をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることにより下記式(4)：

【化7】



ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる下記式(2)：

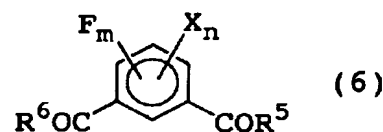
【化8】



ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

【請求項4】 下記式(6)：

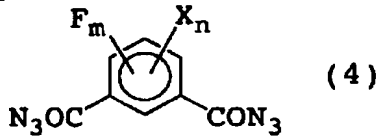
【化9】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>5</sup>及

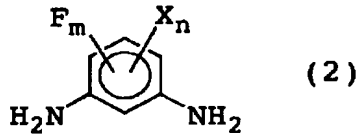
び $R^6$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子を表わし；  
 $m$ は1～4の整数であり； $n$ は0～3の整数であり；お  
 よび $m+n$ は4以下である、で示されるフタロイル化合  
 物(11)をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリ  
 ウムと反応させることにより下記式(4)：

【化10】



ただし、 $X$ 、 $m$ 及び $n$ は上記式(6)における定義と同  
 様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転  
 位及び加水分解することからなる下記式(2)：

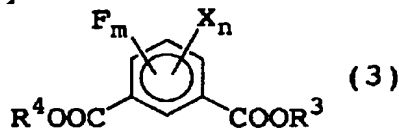
【化11】



ただし、 $X$ 、 $m$ 及び $n$ は上記式(6)における定義と同  
 様である、で示されるハロゲン化 $m$ -フェニレンジアミ  
 ン化合物の製造方法。

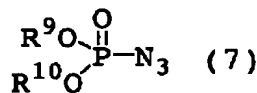
【請求項5】 ルイス塩基の存在下、溶媒中で、下記式  
 (3)：

【化12】



ただし、 $X$ は塩素原子または臭素原子を表わし； $R^3$ 及  
 び $R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子  
 数1～5のアルキル基を表わし； $m$ は1～4の整数であ  
 り； $n$ は0～3の整数であり；および $m+n$ は4以下で  
 ある、で示されるイソフタル酸誘導体(1)を、下記式  
 (7)：

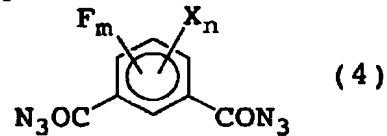
【化13】



ただし、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ独立して、炭素原子  
 数1～5のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアル  
 キル基、ベンジル基または置換基を有してもよいフェニ  
 ル基を表わす、で示されるアジド化合物と反応させるこ

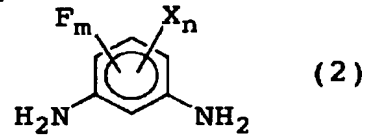
とにより下記式(4)：

【化14】



ただし、 $X$ 、 $m$ 及び $n$ は上記式(3)における定義と同  
 様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転  
 位及び加水分解することからなる下記式(2)：

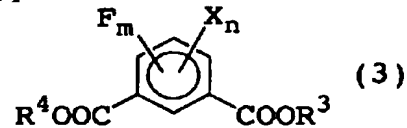
【化15】



ただし、 $X$ 、 $m$ 及び $n$ は上記式(3)における定義と同  
 様である、で示されるハロゲン化 $m$ -フェニレンジアミ  
 ン化合物の製造方法。

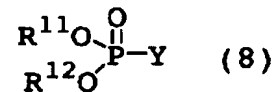
【請求項6】 ルイス塩基の存在下、溶媒中で、下記式  
 (3)：

【化16】



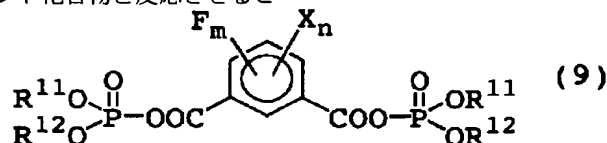
ただし、 $X$ は塩素原子または臭素原子を表わし； $R^3$ 及  
 び $R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子  
 数1～5のアルキル基を表わし； $m$ は1～4の整数であ  
 り； $n$ は0～3の整数であり；および $m+n$ は4以下で  
 ある、で示されるイソフタル酸誘導体(1)を、下記式  
 (8)：

【化17】



ただし、 $Y$ はハロゲン原子を表わし； $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、  
 それぞれ独立して、炭素原子数1～5のアルキル基、炭  
 素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンジル基または  
 置換基を有してもよいフェニル基を表わす、で示される  
 ハロゲン化リン酸ジエステルと反応させることにより下  
 記式(9)：

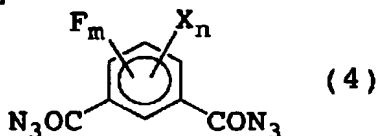
【化18】



5

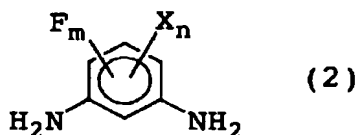
ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様であり；およびR<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は上記式(8)における定義と同様である、で示される混合酸無水物を得、該混合酸無水物をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることにより下記式(4)：

【化19】



ただし、X、m及びnは上記式(6)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる下記式(2)：

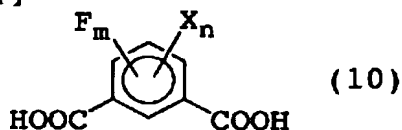
【化20】



ただし、X、m及びnは上記式(6)における定義と同様である、で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

【請求項7】 該フタロイル化合物(1)は、下記式(10)：

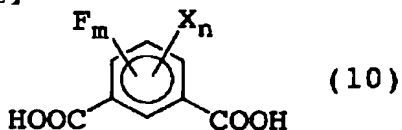
【化21】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸化合物である、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 該イソフタル酸誘導体(1)は、下記式(10)：

【化22】

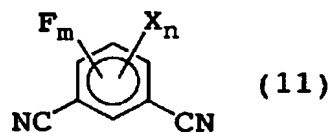


ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸化合物である、請求項2、5または6に記載の方法。

【請求項9】 該イソフタル酸化合物は、下記式(11)：

【化23】

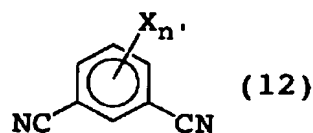
6



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるフッ素化イソフタロニトリル化合物を加水分解することによって得られる、請求項7または8に記載の方法。

【請求項10】 該フッ素化イソフタロニトリル化合物は、下記式(12)：

【化24】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；n'は1～4の整数でありかつ前記式(11)におけるn及びmとの合計がn'であるという関係(n+m=n')を満たす、で示されるイソフタロニトリル化合物をフッ素化剤と反応させることによって得られる、請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、高選択率でかつ高収率でハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物、特にテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】テトラフルオロ-m-フェニレンジアミンは、医薬、農薬、高分子化合物の合成上重要な中間体であり、特に低誘電率、低屈折率を有し、光の吸収の少ない撥水性に優れた含フッ素ポリイミドの原料として有用である。

【0003】

テトラフルオロ-m-フェニレンジアミンは、従来、ヘキサフルオロベンゼンまたはペンタフルオロアニリンのアンモノリシスまたはペンタフルオロアニリンにフタル酸イミドなどのアミノ基に変化させることのできる求核試薬を作用させてフッ素と置換させた後、アミノ基に変化させる方法によって製造される。

【0004】この際原料として使用される芳香族ポリフルオロ化合物は、モノ置換ペンタフルオロベンゼンの求核置換によって多数合成されており、この場合求核試薬の攻撃場所は先に導入された置換基の種類によって定まる。

【0005】例えば、米国特許第3,461,135号

公報における実施例3では、ペンタフルオロアニリン、フタルイミドカリウム、及び再蒸留ジメチルホルムアミドを反応させ、さらにこの反応液にエタノール及びヒドラジンを添加して還流した後、水酸化ナトリウムでpHを弱アルカリに調節することにより、テトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを製造する方法が開示されている。しかしながら、上記方法によるテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンの収率は13.4%と低い上、テトラフルオロ-m-フェニレンジアミンと同時にこの異性体であるテトラフルオロ-p-フェニレンジアミンが副生する。このように、一般的にテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを製造すると、同時にテトラフルオロ-p-フェニレンジアミンが8:2から9:1の割合程度で副生する。

【0006】このため、上記したような方法では、目的とするテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンは純粋な形態ではなく分離精製するという工程がさらに必要とされる。この際、テトラフルオロ-m-フェニレンジアミンの精製方法としては一般的な精製方法である蒸留、再結晶化、カラムクロマトグラフィーや昇華法があるが、これらの方法によりテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンと副生物たるテトラフルオロ-p-フェニレンジアミンとを分離精製することは非常に困難であり、ガスクロマトグラフィーによって分離精製することができるものの、この場合には特殊なカラムを必要とする上、実用的ではない。

【0007】このような問題を考慮して特公昭47-6294号公報に、テトラフルオロ-p-フェニレンジアミンを含有する粗テトラフルオロ-m-フェニレンジアミンをアシル化し、ジアシル体としてm-体を析出させ残りの濾液についてさらにテトラアシル化及び加水分解を行い、該濾液中のm-体をジアシル体として分離することからなるテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンの分離・精製方法が開示されたが、いずれにしても上記方法による場合にはテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンの分離・精製工程を行う必要がある。

【0008】または、テトラフルオロ-m-フェニレンジアミンの他の製造方法として、テトラクロロイソフタルニトリルをベンゾニトリル媒体中で190~400℃の範囲の温度でフッ素化剤と自然発生圧下に反応させる(特公昭63-5023号公報)ことによりテトラフルオロイソフタルニトリルを製造し、これを常法によってジアミドの形態(テトラフルオロイソフタルアミド)とし、さらにこのようにして得られたテトラフルオロイソフタルアミドをホフマン転位する方法が報告された(フッ素化合物の合成と機能、頁204~205、発行:株式会社シーエムシー、発行日:1987年5月6日)。

【0009】しかしながら、上記方法において行われるホフマン転位は水酸化ナトリウムなどの強アルカリ存在下で行われるため、この強アルカリの存在によりフッ素

原子が部分的に水酸基に変換されてしまい、すなわち、下記実施例中の比較例1に詳述したが、目的物であるテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンの収率が低下してしまうという問題があった。

【0010】したがって、テトラフルオロ-p-フェニレンジアミン等の副生物を生成することなく、言い換えれば分離・精製工程を伴うことなく、高選択率にかつ高収率でテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを製造できる方法が強く求められている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、高収率でハロゲン化m-フェニレンジアミンを製造する方法を提供することである。

【0012】本発明の他の目的はまた、p-異性体(ハロゲン化p-フェニレンジアミン)等の副生物を生成することなく分離・精製工程を必要とせず、高選択率にかつ高収率でテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを製造する方法を提供することである。

【0013】本発明のさらなる目的は、上記利点に加えて、安価にテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを製造する方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記事情を鑑みて、鋭意検討を行った結果、テトラフルオロイソフタル酸を強酸中でアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムと反応させることにより高選択率にかつ高収率でテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを製造できることを発見した。本発明者らはまた、テトラフルオロイソフタル酸をヒドラジン、さらには亜硝酸または亜硝酸ナトリウムと反応させてまたはテトラフルオロイソフタル酸をアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムと反応させて酸アジドを得、さらにこの酸アジドを熱転位及び加水分解することにより高選択率にかつ高収率でテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを製造できることをも発見した。

【0015】さらに、ルイス塩基の存在下、溶媒中で、テトラフルオロイソフタル酸をジフェニルリン酸アジドと反応させて酸アジドを得、さらにこの酸アジドを熱転位及び加水分解することにより高選択率にかつ高収率でテトラフルオロ-m-フェニレンジアミンを製造できることをも発見した。

【0016】また、本発明者らは、上記利点に加えて、安価なテトラクロロイソフタルニトリルを出発原料として使用して、これをフッ素化して塩素をすべてフッ素に置換してテトラフルオロイソフタルニトリルを得、このようにして得られたテトラフルオロイソフタルニトリルをさらに加水分解することによってテトラフルオロイソフタル酸を得、このようにして得られたテトラフルオロイソフタル酸を上記したような反応を行なって酸アジドを得、さらにこの酸アジドを熱転位及び加水分解するこ

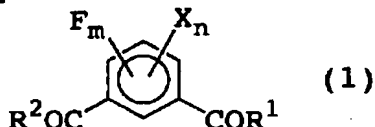
とにより高選択率に、高収率でかつ安価にテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを製造できることをも発見した。これらの知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち、上記諸目的は、下記（ア）～（セ）によって達成される。

【0018】（ア）下記式（1）：

【0019】

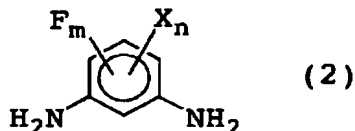
【化25】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水酸基、炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数1～5のアルコキシ基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるフタロイル化合物（I）を強酸中でアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることによる下記式（2）：

【0020】

【化26】



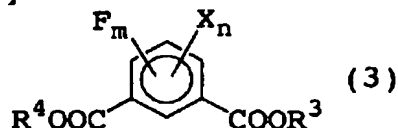
ただし、X、m及びnは上記式（1）における定義と同様である、で示されるハロゲン化*m*-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

【0021】（イ）前記強酸が濃硫酸、ポリリン酸、トリフルオロ酢酸—無水トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、塩酸、濃塩酸及び硫酸からなる群より選ばれる少なくとも一種である、前記（ア）に記載の方法。

【0022】（ウ）下記式（3）：

【0023】

【化27】

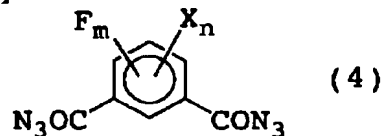


ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体（I）をヒドラジン、さらには亜硝酸および／または亜硝酸ナトリウムと

反応させることにより下記式（4）：

【0024】

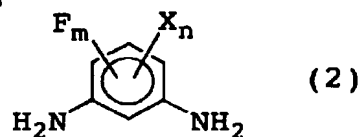
【化28】



ただし、X、m及びnは上記式（3）における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる下記式（2）：

【0025】

【化29】



ただし、X、m及びnは上記式（3）における定義と同様である、で示されるハロゲン化*m*-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

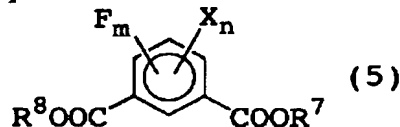
【0026】（エ）該式（3）のイソフタル酸誘導体

（I）をヒドラジンと反応させてヒドラジド化合物を製造した後、該ヒドラジド化合物を酸の存在下で亜硝酸および／または亜硝酸ナトリウムと反応させる、前記（ウ）に記載の方法。

【0027】（オ）下記式（5）：

【0028】

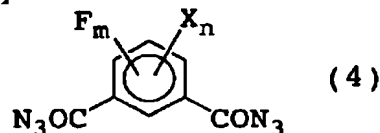
【化30】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコシカルボニル基または炭素原子数1～5のアルキルカルボニル基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体（I）をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることにより下記式（4）：

【0029】

【化31】

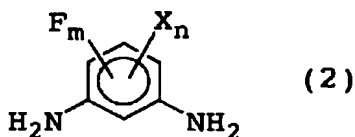


11

ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる下記式(2)：

【0030】

【化32】

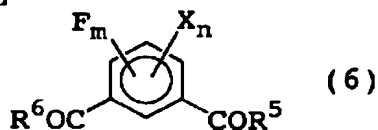


ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

【0031】(カ) 下記式(6)：

【0032】

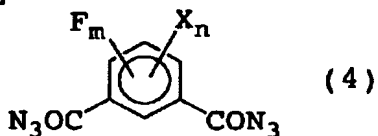
【化33】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立して、ハロゲン原子を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるフタロイル化合物(11)をアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムと反応させることにより下記式(4)：

【0033】

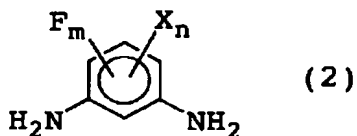
【化34】



ただし、X、m及びnは上記式(6)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる下記式(2)：

【0034】

【化35】



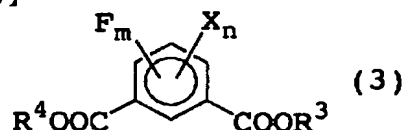
ただし、X、m及びnは上記式(6)における定義と同様である、で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

【0035】(キ) ルイス塩基の存在下、溶媒中で、下記式(3)：

【0036】

12

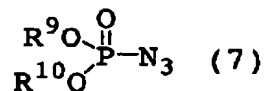
【化36】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体(1)を、下記式(7)：

【0037】

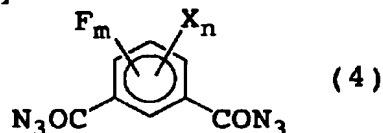
【化37】



ただし、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれ独立して、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンジル基または置換基を有してもよいフェニル基を表わす、で示されるアジド化合物と反応させることにより下記式(4)：

【0038】

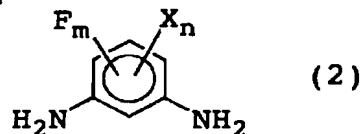
【化38】



ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる下記式(2)：

【0039】

【化39】

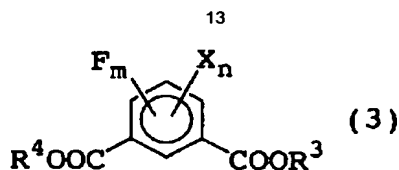


ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

【0040】(ク) ルイス塩基の存在下、溶媒中で、下記式(3)：

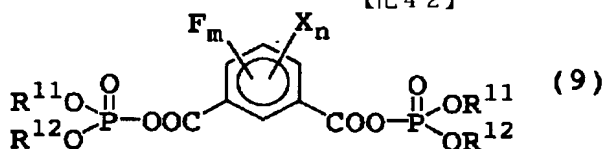
【0041】

【化40】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体（I）を、下記式（8）：

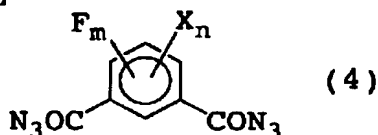
【0042】



ただし、X、m及びnは上記式（3）における定義と同様であり；およびR<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は上記式（8）における定義と同様である、で示される混合酸無水物を得、該混合酸無水物をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることにより下記式（4）：

【0044】

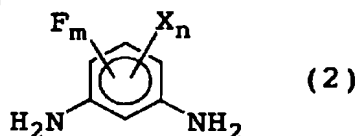
【化43】



ただし、X、m及びnは上記式（6）における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる下記式（2）：

【0045】

【化44】



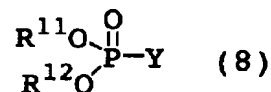
ただし、X、m及びnは上記式（6）における定義と同様である、で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法。

【0046】（ケ）前記フタロイル化合物（I）は、下記式（10）：

【0047】

【化45】

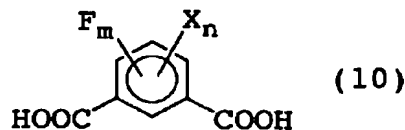
【化41】



ただし、Yはハロゲン原子を表わし；R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、それぞれ独立して、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンジル基または置換基を有してもよいフェニル基を表わす、で示されるハロゲン化リン酸ジエステルと反応させることにより下記式（9）：

【0043】

【化42】

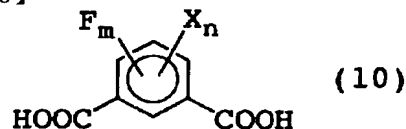


ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸化合物である、前記（ア）または（イ）に記載の方法。

【0048】（コ）前記イソフタル酸誘導体（I）は、下記式（10）：

【0049】

【化46】

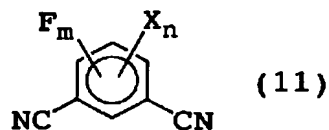


ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸化合物である、前記（ウ）、（エ）、（キ）または（ク）に記載の方法。

【0050】（サ）前記イソフタル酸化合物は、下記式（11）：

【0051】

【化47】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；mは1

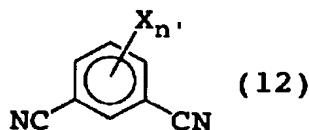
～4の整数であり； $n$ は0～3の整数であり；および $m+n$ は4以下である、で示されるフッ素化イソフタロニトリル化合物を加水分解することによって得られる、前記(ケ)または(コ)に記載の方法。

【0052】(シ)前記加水分解は濃塩酸、塩酸、酢酸、濃硫酸、硫酸、臭化水素酸及びプロピオン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸および／または水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム及び水酸化バリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリの存在下で行われる、前記(サ)に記載の方法。

【0053】(ス)前記フッ素化イソフタロニトリル化合物は、下記式(12)：

【0054】

【化48】



ただし、 $X$ は塩素原子または臭素原子を表わし； $n'$ は1～4の整数でありかつ前記式(11)における $n$ 及び $m$ との合計が $n'$ であるという関係( $n+m=n'$ )を満たす、で示されるイソフタロニトリル化合物をフッ素化剤と反応させることによって得られる、前記(サ)または(シ)に記載の方法。

【0055】(セ)前記フッ素化剤は、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化ナトリウム、フッ化バリウム、フッ化カルシウム及びフッ化アンチモンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、前記(ス)に記載の方法。

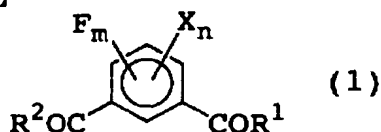
【0056】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0057】第一の概念によると、本発明は、下記式(1)：

【0058】

【化49】

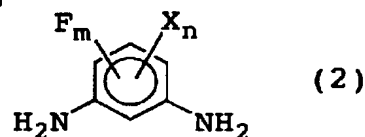


ただし、 $X$ は塩素原子または臭素原子を表わし； $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して、水酸基、炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数1～5のアルコキシ基を表わし； $m$ は1～4の整数であり； $n$ は0～3の整数であり；および $m+n$ は4以下である、で示されるフタロイル化合物(1)(本明細書中では、単に「フタロイ

ル化合物(1)」と称することもある)を強酸中でアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることにより、下記式(2)：

【0059】

【化50】



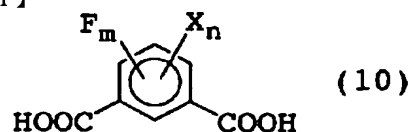
ただし、 $X$ 、 $m$ 及び $n$ は上記式(1)における定義と同様である、で示されるハロゲン化 $m$ -フェニレンジアミン化合物(本明細書中では、単に「ハロゲン化 $m$ -フェニレンジアミン化合物」と称することもある)を製造する方法を提供するものである。

【0060】上記式(1)及び(2)において、 $X$ は、塩素原子または臭素原子、好ましくは塩素原子を表わし、 $X$ が複数存在する(即ち、 $n$ が2または3である)場合には、 $X$ はそれぞれ同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、 $n$ は、ベンゼン環への $X$ の結合数を表わし、0～3の整数、好ましくは0または1、特に好ましくは0であり、 $m$ は、ベンゼン環へのフッ素原子の結合数を表わし、1～4の整数、好ましくは2～4の整数、特に好ましくは4であり、かつこの際、 $n$ と $m$ の合計は4以下( $n+m \leq 4$ )であり、下記式(12)における $n'$ に等しい。また、上記式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、水酸基( $-OH$ )；炭素原子数1～5のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、ペンチル、ネオペンチル、 $sec$ -ブチル及び $tert$ -ブチル；または炭素原子数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、 $n$ -ブトキシ、ペントキシ、ネオペントキシ、 $sec$ -ブトキシ及び $tert$ -ブトキシを表わす。この際、 $R^1$ 及び $R^2$ は同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、 $R^1$ 及び $R^2$ としては、水酸基及び炭素原子数1～5のアルキル基が好ましく、特に水酸基、メチル基及びエチル基であることが好ましい。

【0061】すなわち、本発明において特に好ましく使用される上記式(1)のフタロイル化合物(1)としては、下記式(10)：

【0062】

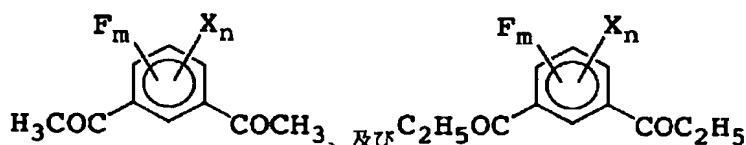
【化51】



ただし、 $X$ 、 $m$ 及び $n$ は上記式(1)における定義と同様である、で示されるイソフタル酸化合物、ならびに下

記式：

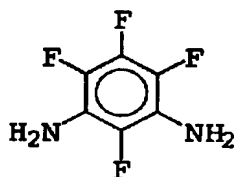
【0063】



で示される化合物がある。上記式において、 $m$ が4でありかつ $n$ が0である化合物が本発明において特に好ましく使用され、この際、本発明の第一の概念による方法によって、このような化合物から下記式：

【0064】

【化53】



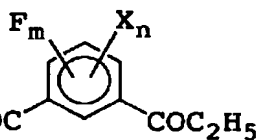
で示されるテトラフルオロ- $m$ -フェニレンジアミンが得られる。

【0065】本発明の第一の概念による方法は、式

(1) のフタロイル化合物 (I) を強酸中でアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウム、好ましくはアジ化ナトリウムと反応させるものであるが、この際使用される強酸としては、濃硫酸、トリクロロ酢酸、硫酸、ピロリン酸、トリリン酸、トリメタリン酸及びテトラメタリン酸等のポリリン酸、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、塩酸、発煙硫酸、濃塩酸、臭化水素酸、プロピオン酸、ギ酸、硝酸及び酢酸；ならびにこれらの混合物、例えば、トリフルオロ酢酸－無水トリフルオロ酢酸（混合比は、質量比で、1：9～9：1、好ましくは3：7～7：3）及びトリクロロ酢酸と硫酸との混合物（混合比は、質量比で、1：9～9：1、好ましくは3：7～7：3）などが挙げられる。上記強酸は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。これらのうち、濃硫酸、ポリリン酸、トリフルオロ酢酸－無水トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、塩酸、濃塩酸及び硫酸からなる群より選ばれる少なくとも一種、特に濃硫酸および／またはポリリン酸が強酸として好ましく使用される。また、強酸の使用量は、式 (1) のフタロイル化合物 (I) とアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムとの反応を良好に触媒できる量であれば特に制限されないが、フタロイル化合物

(I) 10質量部に対して、通常、1～10000質量部、好ましくは5～1000質量部である。この際、強酸の使用量が1質量部未満であると、式 (1) のフタロイル化合物 (I) とアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムとの反応が良好に進行せず、目的生成物の収率が低下するため、好ましくない。これに対して、強酸

【化52】



の使用量が10000質量部を超えると、添加に見合う効果が得られず、逆に副反応が進行してしまい、目的生成物の収率が低下し、より精度の高い精製工程を必要とするため、やはり好ましくない。

【0066】また、本発明において、アジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムの使用量は、原料の式

(1) のフタロイル化合物 (I) と十分反応できる量であれば制限されないが、フタロイル化合物 (I) 1モルに対して、通常、2～50モル、好ましくは2～10モルである。なお、本発明においてアジ化水素酸を使用する際の水溶液におけるアジ化水素の濃度は、通常、1～20 (w/v) %、好ましくは2～10 (w/v) %である。

【0067】本発明の第一の概念による式 (1) のフタロイル化合物 (I) とアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムとの反応は、必要であれば還流しながら行われてもよく、また、その反応条件は、これらの反応が十分進行する条件であれば特に制限されないが、反応温度は、通常、-20～200℃、好ましくは20～150℃であり、反応時間は、通常、0.1～40時間、好ましくは0.1～20時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

【0068】また、本発明の第一の概念による式 (1) のフタロイル化合物 (I) とアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムとの反応は、必要であれば、さらに溶媒を添加して行われてもよく、この際使用される溶媒としては、水、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及びtert-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。これらのうち、クロロホルム、ベンゼン及びトルエンが好ましく使用される。上記概念において、溶媒を使用する際の溶媒の使用量は、溶媒におけるフタロイル化合物 (I) の濃度が1～80 (w/v) %、好ましくは5～50 (w/v) %となるような量である。

【0069】このような方法により、式 (1) のフタロ

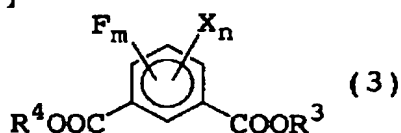
19

イル化合物 (I) の  $-COR^1$  基及び  $-COR^2$  基が選択的に  $-NH_2$  基に変換して、所望とするハロゲン化  $m$ -フェレンジアミン化合物が効率良く得られる。

【0070】第二の概念によると、本発明は、下記式 (3) :

【0071】

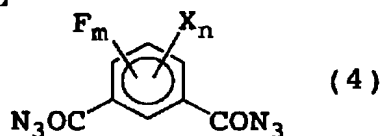
【化54】



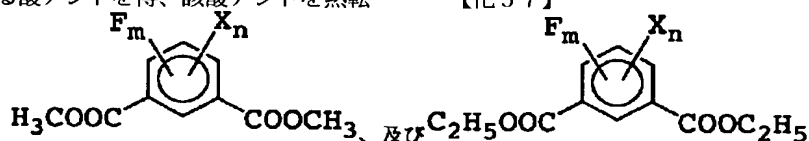
ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし； $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表わし； $m$ は1～4の整数であり； $n$ は0～3の整数であり；および $m+n$ は4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体 (I) をヒドラジン、さらには亜硝酸若しくは亜硝酸ナトリウムと反応させることにより下記式 (4) :

【0072】

【化55】



ただし、X、 $m$ 及び $n$ は上記式 (3) における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転



で示される化合物がある。これらのうち、 $m$ が4でありかつ $n$ が0である式 (10) のテトラフルオロイソフタル酸が本発明において特に好ましく使用される。この際、上記テトラフルオロイソフタル酸から、本発明の第二の概念による方法によって、テトラフルオロ- $m$ -フェレンジアミンが得られる。

【0077】本発明の第二の概念による方法は、下記反応式に示されるように、まず式 (3) のイソフタル酸誘導体 (I) をヒドラジンと反応させてイソフタル酸誘導体 (I) 内の  $-COOR^3$  基及び  $-COOR^4$  基を  $-CONHNH_2$  基に変換したヒドラジド化合物を得た (第一

20

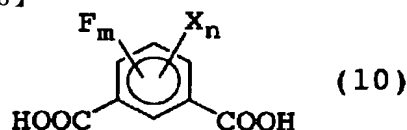
位及び加水分解することにより、式 (2) のハロゲン化  $m$ -フェレンジアミン化合物を製造する方法を提供するものである。

【0073】上記式 (3) 及び (4) において、X、 $m$ 及び $n$ は上記式 (1) における定義と同様である。また、上記式 (3) において、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子；または炭素原子数1～5のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、ペンチル、ネオペンチル、*sec*-ブチル及び*tert*-ブチルを表わす。この際、 $R^3$ 及び $R^4$ は同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、 $R^3$ 及び $R^4$ としては、水素原子、メチル及びエチルが好ましく、特に水素原子であることが好ましい。

【0074】すなわち、本発明において好ましく使用される上記式 (3) のイソフタル酸誘導体 (I) としては、下記式 (10) :

【0075】

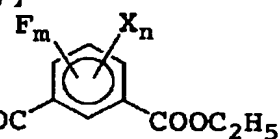
【化56】



ただし、X、 $m$ 及び $n$ は上記式 (1) における定義と同様である、で示されるイソフタル酸化合物、ならびに下記式 :

【0076】

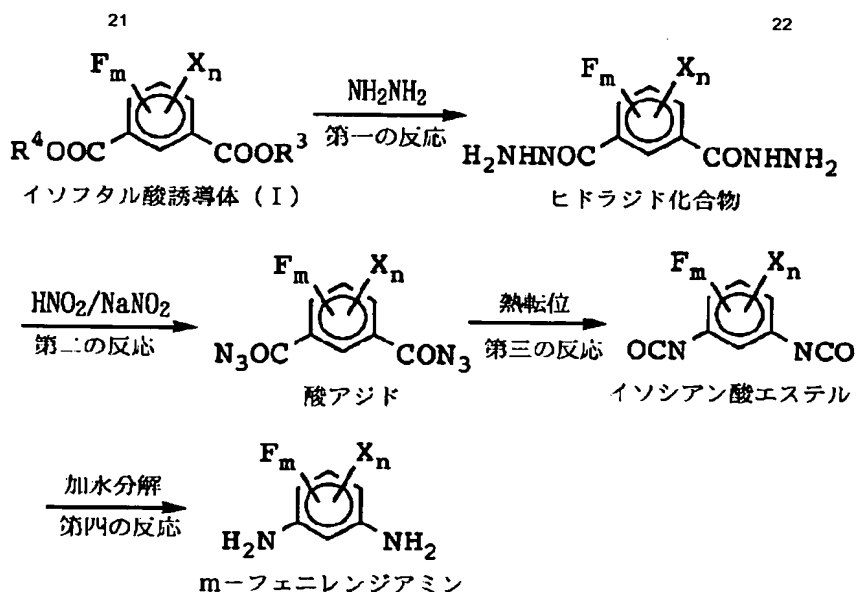
【化57】



の反応) 後、このヒドラジド化合物を、好ましくは酸の存在下で、亜硝酸若しくは亜硝酸ナトリウムまたはこれらの混合物と反応させてヒドラジド化合物内の  $-CONHNH_2$  基を  $-CON_3$  基に変換して酸アジドを得 (第二の反応)、さらにこの酸アジドを熱転位し (第三の反応)、加水分解する (第四の反応) ことによって、所望の式 (2) のハロゲン化  $m$ -フェレンジアミンを得るものである。以下、上記反応ごとに説明する。

【0078】

【化58】



まず、第一の反応において、ヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) の使用量は、式 (3) のイソフタル酸誘導体 (I) をヒドラジンと効率良く反応させてイソフタル酸誘導体 (I) 内の  $-\text{COOR}^3$  基及び  $-\text{COOR}^4$  基を  $-\text{CONHNH}_2$  基に変換できる量であれば特に制限されないが、式 (3) のイソフタル酸誘導体 (I) 1 モルに対して、通常、2~50 モル、好ましくは2~10 モルである。

【0079】また、第一の反応の反応条件は、式 (3) のイソフタル酸誘導体 (I) とヒドラジンとの反応が十分進行する条件であれば特に制限されないが、反応温度は、通常、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $0 \sim 150^\circ\text{C}$  であり、反応時間は、通常、0.1~50 時間、好ましくは0.1~20 時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

【0080】さらに、第一の反応は、必要であれば還流しながら行われてもよく、また、無溶媒下で行われてもあるいは溶媒中に行われてもよいが、反応効率や反応熱の制御を考えると、第一の反応を還流しながらかつ溶媒中に行われることが好ましい。第一の反応を溶媒中に行う際に使用される溶媒としては、水、メタノール、エタノール、無水エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール及び *tert*-ブタノール等のアルコール類；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジフェニルエ

ーテル、ベンジルエーテル及び *tert*-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール、無水エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール及び *tert*-ブタノールが好ましく使用される。この際、溶媒を使用する際の溶媒の使用量は、溶媒における式 (3) のイソフタル酸誘導体 (I) の濃度が1~80 (w/v) %、好ましくは5~50 (w/v) %となるような量である。

【0081】次に、第二の反応において、亜硝酸および/または亜硝酸ナトリウムの添加量は、第一の反応により生成した  $-\text{CONHNH}_2$  基を双方とも効率良く  $-\text{CON}_3$  基に変換できる量であればよいが、ヒドラジド化合物1モルに対して、通常、2~50 モル、好ましくは2~10 モルである。

【0082】さらに、第二の反応に使用できる酸としては、濃硫酸、トリクロロ酢酸、硫酸、ピロリン酸、トリリン酸、トリメタリン酸及びテトラメタリン酸等のポリリン酸、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、塩酸、発煙硫酸、濃塩酸、臭化水素酸、プロピオン酸、ギ酸、硝酸及び酢酸；ならびにこれらの混合物、例えば、トリフルオロ酢酸-無水トリフルオロ酢酸（混合比は、質量比で、1:9~9:1、好ましくは3:7~7:3）及びトリクロロ酢酸と硫酸との混合液（混合比は、質量比で、1:9~9:1、好ましくは3~7:7~3）などが挙げられる。上記酸は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。これらのうち、塩酸、濃塩酸及び硫酸が好ましく使用される。また、第二の反応における酸の使用量は、第一の反応により生成した  $-\text{CONHNH}_2$  基を双方とも効率良く  $-\text{CON}_3$  基に変換できる量であれば特に制限されないが、ヒドラジド化合物10質量部に対して、通常、1~10000質量部、好ましくは5~1000質量部

である。

【0083】また、第二の反応の反応条件は、第一の反応により生成した $-CONHNH_2$ 基を双方とも効率良く $-CON_3$ 基に変換できる条件であれば特に制限されないが、反応温度は、通常、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、反応時間は、通常、0.1～50時間、好ましくは0.1～20時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

【0084】さらに、第二の反応は、必要であれば還流しながら行われてもよく、また、無溶媒下で行われてもあるいは溶媒中で行われてもよいが、反応効率や反応熱の制御を考えると、溶媒中で行われることが好ましい。第二の反応を溶媒中で行う際に使用される溶媒としては、水、水-アセトン混合液、5～80質量%のエタノール水溶液、氷冷（ $10^\circ\text{C}$ 以下）エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及びtert-ブチルエーテル）ならびに氷冷（ $10^\circ\text{C}$ 以下）アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、n-ブタノール、sec-ブタノール及びtert-ブタノール）などが挙げられる。これらのうち、水-アセトン混合液及び氷冷（ $10^\circ\text{C}$ 以下）エーテル類、特に好ましくはジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、THF及びジオキサンが好ましく使用される。この際、溶媒を使用する際の溶媒の使用量は、溶媒におけるヒドラジド化合物の濃度が1～80（w/v）%、好ましくは5～50（w/v）%となるような量である。

【0085】このようにして得られた酸アジドは、単離した後次工程に使用してもよいが、単離せずに次工程たる第三及び第四の反応に供することができる。

【0086】さらに、第三及び第四の方法の一実施態様によると、酸アジドを、必要であれば還流しながら、第一の溶媒中で、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 150^\circ\text{C}$ の反応温度で、0.1～40時間、好ましくは0.1～20時間、熱転位してイソシアン酸エステルを得た後、この熱転位産物たるイソシアン酸エステルをさらに、必要であれば還流しながら、第二の溶媒中で、イソシアン酸エステル10質量部に対して、通常、1～1000質量部、好ましくは5～1000質量部の量の、酸またはアルカリにより、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 150^\circ\text{C}$ の反応温度で、0.1～40時間、好ましくは0.1～20時間、加水分解することによって、所望のハロゲン化m-フェニレンジアミンを得る。ここで使用される第一の溶媒としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸プロピル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケト

ン（MIBK）、シクロヘキサノン及びメチルエチルケトン（MEK）等のケトン類；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及びtert-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。これらのうち、クロロホルム、ベンゼン及びトルエンが好ましく使用される。また、上記態様で使用される第二の溶媒としては、メタノール、エタノール、無水エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、n-ブタノール、sec-ブタノール及びtert-ブタノール等のアルコール類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸プロピル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノン及びメチルエチルケトン（MEK）等のケトン類；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及びtert-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール、クロロホルム、ベンゼン、トルエン及び酢酸エチルが好ましく使用される。

【0087】さらに、上記態様で使用される酸としては、濃硫酸、トリクロロ酢酸、硫酸、ピロリン酸、トリリン酸、トリメタリン酸及びテトラメタリン酸等のポリリン酸、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、塩酸、発煙硫酸、濃塩酸、臭化水素酸、プロピオン酸、ギ酸、硝酸及び酢酸；ならびにこれらの混合物、例えば、トリフルオロ酢酸-無水トリフルオロ酢酸（混合比は、質量比で、1：9～9：1、好ましくは3：7～7：3）及びトリクロロ酢酸と硫酸との混合液（混合比は、質量比で、1：9～9：1、好ましくは3：7～7：3）などが挙げられる。上記酸は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。これらのうち、濃塩酸、塩酸、酢酸、濃硫酸、硫酸、臭化水素酸及びプロピオン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種、特に濃塩酸、塩酸及び硫酸が酸として好ましく使用される。また、上記態様で使用されるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、

水酸化ストロンチウム及び水酸化バリウムなどが挙げられ、これらのうち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム及び水酸化カルシウムがアルカリとして好ましく使用される。同様に、上記アルカリは、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0088】上記態様において、酸による加水分解物が塩酸塩の形態で存在する際には、この加水分解物をアルカリで中和する工程を設けてもよい。この際使用できるアルカリの定義は、上記態様におけるものと同様である。また、上記態様において、酸アジドの存在量は、特に制限されず、上述したように、第二の反応により得られた酸アジドをそのまま使用すればよいが、第一の溶媒における酸アジドの濃度が、通常、1～80 (w/v) %、好ましくは5～50 (w/v) %となるような量である。また、第二の溶媒におけるイソシアン酸エステルの濃度もまた、酸アジドの熱転位により得られるイソシアン酸エステルをそのまま使用すればよいが、第二の溶媒におけるイソシアン酸エステルの濃度が、通常、1～80 (w/v) %、好ましくは5～50 (w/v) %となるような量である。さらに、上記態様において、熱転位反応及び加水分解は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

【0089】または、第三及び第四の方法の他の実施態様によると、酸アジドを、必要であれば還流しながら、蒸気浴中で、メタノール、エタノール、無水エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール及び*tert*-ブタノール等のアルコール類と、-20～200℃、好ましくは20～150℃の反応温度で、0.1～40時間、好ましくは0.1～20時間、反応させてウレタン類を得る。この際、上記反応は、反応試薬たるアルコール類が液状であるため、必ずしも溶媒の添加を必要とせず、生成物の精製のし易さなどを考慮すると、溶媒をさらに添加することなく上記反応を行なうことが好ましい。しかしながら、反応に使用される酸アジドやアルコールの種類や量ならびに反応条件等によっては、他の溶媒をさらに添加して反応を行なうことが適切であることもあり、この場合に使用できる溶媒としては、水、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸プロピル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、シクロヘキサン及びメチルエチルケトン (MEK) 等のケトン類；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン及びトリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン (TH

F)、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及び*tert*-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。上記反応が終了した後は、反応産物たるウレタン類をさらに、必要であれば還流しながら、第三の溶媒中で、ウレタン類10質量部に対して、通常、1～10000質量部、好ましくは5～1000質量部の量の、酸またはアルカリにより、-50～200℃、好ましくは-20～150℃の反応温度で、0.1～40時間、好ましくは0.1～20時間、加水分解することによって、所望のハロゲン化*m*-フェニレンジアミンを得る。ここで使用される第三の溶媒としては、水、メタノール、エタノール、無水エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール及び*tert*-ブタノール等のアルコール類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸プロピル等のエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、シクロヘキサン及びメチルエチルケトン (MEK) 等のケトン類；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及び*tert*-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール、クロロホルム、ベンゼン、トルエン及び酢酸エチルが好ましく使用される。また、上記態様で使用される酸としては、濃硫酸、トリクロロ酢酸、硫酸、ピロリン酸、トリリン酸、トリメタリン酸及びテトラメタリン酸等のポリリン酸、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、塩酸、発煙硫酸、濃塩酸、臭化水素酸、プロピオン酸、ギ酸、硝酸及び酢酸；ならびにこれらの混合物、例えば、トリフルオロ酢酸-無水トリフルオロ酢酸（混合比は、質量比で、1：9～9：1、好ましくは3：7～7：3）及びトリクロロ酢酸と硫酸との混合液（混合比は、質量比で、1：9～9：1、好ましくは3：7～7：3）などが挙げられる。上記酸は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。これらのうち、濃塩酸、塩酸、酢酸、濃硫酸、硫酸、臭化水素酸及びプロピオン酸からなる群より選ばれる少なくとも一種、特に濃塩酸、塩酸及び硫酸が酸として好ましく使用される。また、上記態様で使用されるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム及び水酸化バリウムなどが挙げられ、これらのうち、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム及び水酸

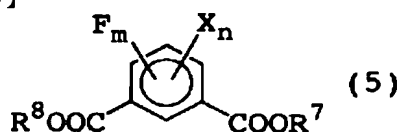
化カルシウムがアルカリとして好ましく使用される。同様に、上記アルカリは、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0090】上記態様において、酸による加水分解物が塩酸塩の形態で存在する際には、この加水分解物をアルカリで中和する工程を設けてもよい。この際使用できるアルカリの定義は、上記態様におけるものと同様である。また、上記態様において、酸アジドの存在量は、特に制限されず、上述したように、第二の反応により得られた酸アジドをそのまま使用すればよいが、アルコール及び必要に応じて添加された他の溶媒における酸アジドの濃度が、通常、1～80 (w/v) %、好ましくは5～50 (w/v) %となるような量である。また、第三の溶媒におけるウレタン類の濃度もまた、酸アジドの熱転位により得られるウレタン類をそのまま使用すればよいが、第三の溶媒におけるウレタン類の濃度が、通常、1～80 (w/v) %、好ましくは5～50 (w/v) %となるような量である。さらに、上記態様において、熱転位反応及び加水分解は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

【0091】第三の概念によると、本発明は、下記式(5)：

【0092】

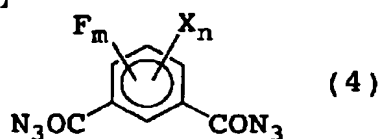
【化59】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし；R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシカルボニル基または炭素原子数1～5のアルキルカルボニル基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体(II)（本明細書中では、単に「イソフタル酸誘導体(II)」と称することもある）をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることにより下記式(4)：

【0093】

【化60】

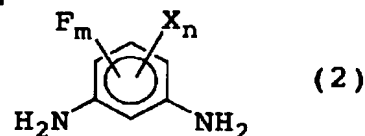


ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転

位及び加水分解することからなる下記式(2)：

【0094】

【化61】



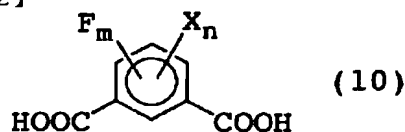
ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示されるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の製造方法を提供するものである。

【0095】上記式(4)及び(5)において、X、m及びnは上記式(1)における定義と同様である。また、上記式(5)において、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立して、水素原子；炭素原子数1～5のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、sec-ブチル及びtert-ブチル；炭素原子数1～5のアルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル、ネオペントキシカルボニル、sec-ブトキシカルボニル及びtert-ブトキシカルボニル；または炭素原子数1～5のアルキルカルボニル基、例えば、メチルカルボニル、エチルカルボニル、プロピルカルボニル、イソプロピルカルボニル、n-ブチルカルボニル、ペンチルカルボニル、ネオペンチルカルボニル、sec-ブチルカルボニル及びtert-ブチルカルボニルを表わす。この際、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、上記置換基のうち、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、水素原子、アルコキシカルボニル基、特に、メトキシカルボニル及びエトキシカルボニル、ならびにアルキルカルボニル基、特に、メチルカルボニル及びエチルカルボニルが好ましく、水素原子、メトキシカルボニル及びエトキシカルボニルであることが特に好ましい。

【0096】すなわち、本発明において特に好ましく使用される式(5)のイソフタル酸誘導体(II)としては、下記式(10)：

【0097】

【化62】

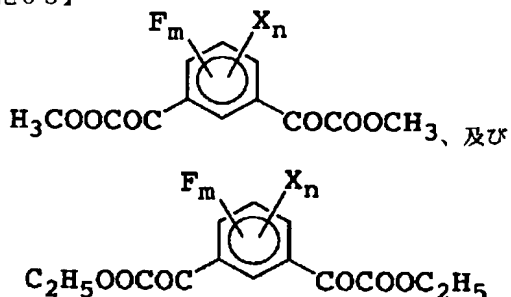


ただし、X、m及びnは上記式(1)における定義と同様である、で示されるイソフタル酸化合物、ならびに下記式：

【0098】

29

【化63】



で示される化合物がある。これらのうち、 $m$ が4でありかつ $n$ が0である式(10)のテトラフルオロイソフタル酸が本発明において特に好ましく使用される。この際、上記テトラフルオロイソフタル酸から、本発明の第三の概念による方法によって、テトラフルオロ- $m$ -フェニレンジアミンが得られる。

【0099】本発明の第三の概念による方法は、式(5)のイソフタル酸誘導体(II)をアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウム、好ましくはアジ化ナトリウムと反応させる工程を含むことを必須とする。第三の概念において、アジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムの使用量は、原料の式(5)のイソフタル酸誘導体(II)と十分反応できる量であれば制限されないが、イソフタル酸誘導体(II)1モルに対して、通常、2~50モル、好ましくは2~10モルである。なお、本発明においてアジ化水素酸を使用する際の水溶液におけるアジ化水素の濃度は、通常、1~20%、好ましくは2~10%である。

【0100】本発明の第三の概念による式(5)のイソフタル酸誘導体(II)とアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムとの反応は、必要であれば還流しながら行われてもよく、また、その反応条件は、これらの反応が十分進行する条件であれば特に制限されないが、反応温度は、通常、-50~200℃、好ましくは-20~150℃であり、反応時間は、通常、0.1~40時間、好ましくは0.1~20時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

【0101】また、第三の概念において、上記イソフタル酸誘導体(II)とアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムとの反応は、溶媒中であるいは無溶媒下で行われてもよいが、反応の進行のし易さ及び反応熱の制御を考慮すると、反応を溶媒中で行うことが好ましい。この際使用できる溶媒としては、水、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及

30

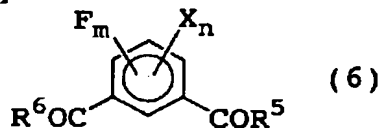
びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及びtert-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。これらのうち、水、クロロホルム、ベンゼン及びトルエンが好ましく使用される。この際、溶媒を使用する際の溶媒の使用量は、溶媒における式(5)のイソフタル酸誘導体(II)の濃度が1~80(w/v) %、好ましくは5~50(w/v) %となるような量である。

【0102】さらに上記第三の概念による酸アジドの熱転位及び加水分解は、上記第二の概念における記載と同様である。

【0103】第四の概念によると、本発明は、下記式(6)：

【0104】

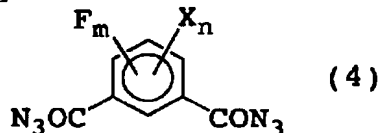
【化64】



ただし、 $X$ は塩素原子または臭素原子を表わし； $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子を表わし； $m$ は1~4の整数であり； $n$ は0~3の整数であり；および $m+n$ は4以下である、で示されるフタロイル化合物(II)をアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムと反応させることにより下記式(4)：

【0105】

【化65】



ただし、 $X$ 、 $m$ 及び $n$ は上記式(6)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することにより、式(2)のハロゲン化 $m$ -フェニレンジアミン化合物を製造する方法を提供するものである。

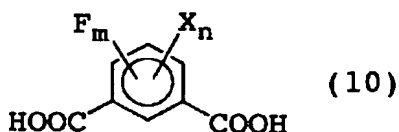
【0106】上記式(4)及び(6)において、 $X$ 、 $m$ 及び $n$ は上記式(1)における定義と同様である。また、上記式(6)において、 $R^5$ 及び $R^6$ は、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子、臭素原子、より好ましくは塩素原子を表わす。

【0107】第四の概念において、式(6)のフタロイル化合物(II)は、公知の方法と同様にして得られ、例えば、式(10)：

【0108】

【化66】

31



ただし、X、m及びnは上記式(1)における定義と同様である、で示されるイソフタル酸化合物を、ハロゲン化ホスホリル、ハロゲン化チオニル、五ハロゲン化リン及び三ハロゲン化リン等の無機ハロゲンおよび／または酸ハロゲン化物、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジハロゲノエーテル及びハロゲン化アルキルアミン等の有機ハロゲン化物などのハロゲン化剤でハロゲン化することによって得られる。

【0109】本発明の第四の概念による方法は、式

(6)のフタロイル化合物(II)をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウム、好ましくはアジ化ナトリウムと反応させる工程を含むことを必須とする。第四の概念において、アジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムの使用量は、原料の式(6)のフタロイル化合物(II)と十分反応できる量であれば制限されないが、フタロイル化合物(II)1モルに対して、通常、2～50モル、好ましくは2～10モルである。なお、本発明においてアジ化水素酸を使用する際の水溶液におけるアジ化水素の濃度は、通常、1～20%、好ましくは2～10%である。

【0110】本発明の第四の概念による式(6)のフタロイル化合物(II)とアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムとの反応は、必要であれば還流しながら行われてもよく、また、その反応条件は、これらの反応が十分進行する条件であれば特に制限されないが、反応温度は、通常、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、反応時間は、通常、0.1～40時間、好ましくは0.1～20時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

【0111】また、本発明の第四の概念による式(6)のフタロイル化合物(II)とアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムとの反応は、必要であれば、さらに溶媒中で行われてもよく、この際使用される溶媒としては、水、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及びtert-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。これらのうち、水、クロロホルム、ベンゼン及びトルエンが好ましく使用される。上記概念において、溶媒を使用する

32

際の溶媒の使用量は、溶媒におけるフタロイル化合物

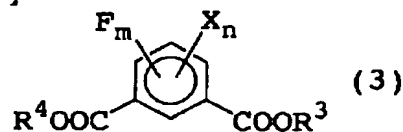
(II)の濃度が1～80(w/v) %、好ましくは5～50(w/v) %となるような量である。

【0112】さらに上記第四の概念による酸アジドの熱転位及び加水分解は、上記第二の概念における記載と同様である。

【0113】第五の概念によると、本発明は、ルイス塩基の存在下、溶媒中で、下記式(3)：

【0114】

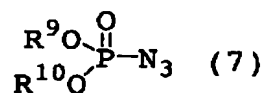
【化67】



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし； $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体(I)を、下記式(7)：

【0115】

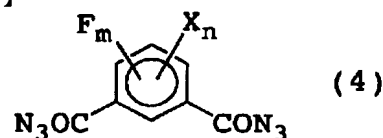
【化68】



ただし、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンジル基または置換基を有してもよいフェニル基を表わす、で示されるアジド化合物(本明細書中では、単に「アジド化合物」と称することもある)と反応させることにより下記式(4)：

【0116】

【化69】



ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することにより、式(2)のハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物を製造する方法を提供するものである。

【0117】上記式(3)及び(4)に関する定義は、上記第二の概念における定義と同様である。

【0118】また、上記式(7)において、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数1～5のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、sec-ブ

チル及び *tert*-ブチル；炭素原子数 3～8 のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル；ベンジル基；または置換基を有してもよいフェニル基を表わす。また、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が置換基を有してもよいフェニル基を表わす際に使用できる置換基としては、特に制限されないが、具体的には、炭素原子数 1～5 のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、*sec*-ブチル及び *tert*-ブチル；炭素原子数 1～5 のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、ペントキシ、ネオペントキシ、*sec*-ブトキシ及び *tert*-ブトキシ；アセチル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、カルボキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、例えば、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素、ニトリル基、スルホニル基、ニトロ基、ならびにエステル基、例えば、メチルエステル及びエチルエステルなどが挙げられる。この際、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は同一であってもあるいは異なるものであってもよい。さらに、上記  $R^9$  及び  $R^{10}$  のうち、メチル、エチル、プロピル、*tert*-ブチル、ベンジル及びフェニルが好ましく、特に  $R^9$  及び  $R^{10}$  がフェニルであるジフェニルリン酸アジド（以下、単に「DPPA」とも略す）が特に好ましい。

【0119】本発明の第五の概念による方法では、ルイス塩基の存在下で、溶媒中で、イソフタル酸誘導体（I）をアジド化合物と反応させることを必須とするが、この際使用されるルイス塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム及び水酸化セシウム等の水酸化アルカリ金属類；水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム及び水酸化バリウム等の水酸化アルカリ土類金属類；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン及びフェニルアミン等の第一級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジ-*tert*-ブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン及びジフェニルアミン等の第二級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン及びトリフェニルアミン等の第三級アミン；ピリジン；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム及び炭酸水素セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸ベリリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム及び炭酸バリウム等の

アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩；ならびにフッ化カリウム、塩化カリウム、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム及び塩化マグネシウム等のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩などが挙げられる。これらのうち、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ピリジン、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、フッ化カリウム及びフッ化ナトリウム、特にトリエチルアミン、トリメチルアミン及びピリジンが好ましく使用される。また、ルイス塩基の存在量は、イソフタル酸誘導体（I）の反応を良好に触媒できる量であれば特に制限されないが、イソフタル酸誘導体（I）1モルに対して、通常、2～50モル、好ましくは2～10モルである。この際、ルイス塩基の存在量が2モル未満であると、イソフタル酸誘導体（I）の反応が良好に進行せず、収率が低下し、好ましくない。これに対して、ルイス塩基の存在量が50モルを超えると、添加に見合う効果が得られず、逆に過剰のルイス塩基を除去するために手間や時間がかかり、最終的にはコストアップにつながり、やはり好ましくない。

【0120】また、上記第五の概念に使用できる式（7）のアジド化合物の添加量は、イソフタル酸誘導体（I）の反応を良好に進行させる量であれば特に制限されず、使用されるイソフタル酸誘導体（I）、ルイス塩基、溶媒等の種類や量によって異なる。アジド化合物の添加量は、通常、イソフタル酸誘導体（I）1モルに対して、通常、2～50モル、好ましくは2～10モルである。

【0121】第五の概念において使用できる溶媒としては、メタノール、エタノール、無水エタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール及び *tert*-ブタノール等のアルコール類；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及び *tert*-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。これらのうち、アミンに加水分解しやすいウレタンが一気に得られることから、アルコール類が好ましく、さらに、冷時酸や接触還元などの緩和な条件で容易にアミンが得られることなどを考慮して、*tert*-ブタノール、ベンジルアルコール及びエタノールが好ましく使用される。また、溶媒の使用量もまた、イソフタル酸誘導体（I）の反応が良好に進行するような量であれば特に制限されないが、溶媒におけるフタロイル化合物（I）の濃度が、通常、1～80（w/v）%、好ましくは5～50（w/v）%となるような量である。

【0122】上記第五の概念において、イソフタル酸誘導体(1)の反応の反応条件は、式(3)のイソフタル酸誘導体(1)の反応が十分進行する条件であれば特に制限されないが、反応温度は、通常、 $-20 \sim 200$ ℃、好ましくは $20 \sim 150$ ℃であり、反応時間は、通常、0.1～40時間、好ましくは0.1～20時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

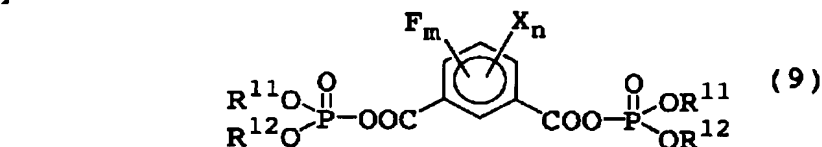
【0123】また、このようにしてルイス塩基の存在下で、溶媒中で、イソフタル酸誘導体(1)をアジ化合物と反応させることによって、式(4)で示される酸アジドが得られ、さらにこの酸アジドを熱転位及び加水分解することによって、目的とする式(2)のハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物が得られるが、第五の概念の方法における酸アジドの熱転位及び加水分解に関する記載は、上記第二の概念における記載と同様である。

【0124】上記第五の概念における方法は、目的物質たるハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物の収率が高く、猛毒でありまた爆発の危険性のあるアジ化水素酸の使用を必要としない、反応の工程が煩雑でないなどの点から、発明において特に好ましく使用される。

【0125】また、第六の概念によると、本発明は、ルイス塩基の存在下、溶媒中で、下記式(3)：

【0126】

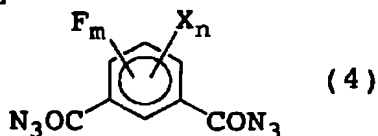
【化70】



ただし、X、m及びnは上記式(3)における定義と同様であり；および $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ は上記式(8)における定義と同様である、で示される混合酸無水物(本明細書中では、単に「混合酸無水物」と称することもある)を得、該混合酸無水物をアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムと反応させることにより下記式(4)：

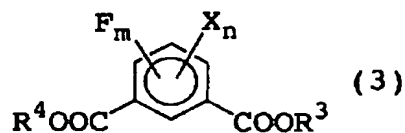
【0129】

【化73】



ただし、X、m及びnは上記式(6)における定義と同様である、で示される酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる式(2)のハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物を製造する方法を提供するものである。

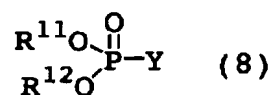
【0130】第六の概念において、上記式(3)及び



ただし、Xは塩素原子または臭素原子を表わし； $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基を表わし；mは1～4の整数であり；nは0～3の整数であり；およびm+nは4以下である、で示されるイソフタル酸誘導体(1)を、下記式(8)：

【0127】

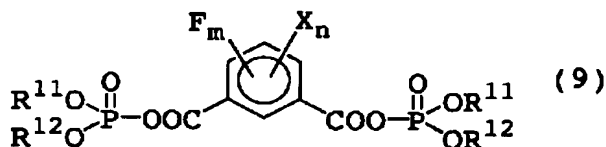
【化71】



ただし、Yはハロゲン原子を表わし； $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンジル基または置換基を有してもよいフェニル基を表わす、で示されるハロゲン化リン酸ジエステル(本明細書中では、単に「ハロゲン化リン酸ジエステル」と称することもある)と反応させることにより下記式(9)：

【0128】

【化72】



(4)に関する定義は、上記第二の概念における定義と同様である。

【0131】また、上記式(8)及び(9)において、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ は、それぞれ独立して、炭素原子数1～5のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、sec-ブチル及びtert-ブチル；炭素原子数3～8のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロブチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル；ベンジル基；または置換基を有してもよいフェニル基を表わす。また、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ が置換基を有してもよいフェニル基を表わす際に使用できる置換基としては、特に制限されないが、具体的には、炭素原子数1～5のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、sec-ブチル及びtert-ブチル；炭素原子数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、ペントキシ、ネオペントキシ

シ、sec-ブトキシ及びtert-ブトキシ；アセチル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、カルボキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、例えば、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素、ニトリル基、スルホニル基、ニトロ基、ならびにエステル基、例えば、メチルエステル及びエチルエステルなどが挙げられる。この際、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は同一であってもあるいは異なるものであってもよい。さらに、上記  $R^{11}$  及び  $R^{12}$  のうち、メチル、エチル、プロピル、tert-ブチル、ベンジル及びフェニルが好ましく、特にフェニルが好ましい。

【0132】本発明の第六の概念による方法では、ルイス塩基の存在下で、溶媒中で、イソフタル酸誘導体 (I) を式 (8) のハロゲン化リン酸ジエステルと反応させる工程を必須とするが、第六の概念で使用されるルイス塩基及び溶媒の種類に関する定義は、上記第五の概念におけるものと同様である。また、第六の概念において、ルイス塩基の存在量は、イソフタル酸誘導体 (I) とハロゲン化リン酸ジエステルとの反応を良好に触媒できる量であれば特に制限されないが、イソフタル酸誘導体 (I) 1 モルに対して、通常、2～50 モル、好ましくは 2～10 モルである。この際、ルイス塩基の存在量が 2 モル未満であると、イソフタル酸誘導体 (I) の反応が良好に進行せず、収率が低下し、好ましくない。これに対して、ルイス塩基の存在量が 50 モルを超えると、添加に見合う効果が得られず、逆に過剰のルイス塩基を除去するために手間や時間がかかり、最終的にはコストアップにつながり、やはり好ましくない。また、溶媒の使用量もまた、イソフタル酸誘導体 (I) とハロゲン化リン酸ジエステルとの反応が良好に進行するような量であれば特に制限されないが、溶媒におけるフタロイル化合物 (I) の濃度が、通常、1～80 (w/v) %、好ましくは 5～50 (w/v) % となるような量である。

【0133】また、上記第六の概念に使用できる式 (8) のハロゲン化リン酸ジエステルの添加量は、イソフタル酸誘導体 (I) の反応を良好に進行させる量であれば特に制限されず、使用されるイソフタル酸誘導体 (I)、ルイス塩基、溶媒等の種類や量によって異なる。ハロゲン化リン酸ジエステルの添加量は、通常、イソフタル酸誘導体 (I) 1 モルに対して、通常、2～50 モル、好ましくは 2～10 モルである。

【0134】上記第六の概念において、イソフタル酸誘導体 (I) とハロゲン化リン酸ジエステルとの反応の反応条件は、式 (3) のイソフタル酸誘導体 (I) の反応が十分進行する条件であれば特に制限されないが、反応温度は、通常、 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $20 \sim 150^{\circ}\text{C}$  であり、反応時間は、通常、0.1～40 時間、好ましくは 0.1～20 時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なっ

てもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

【0135】また、このようにしてルイス塩基の存在下で、溶媒中で、イソフタル酸誘導体 (I) をハロゲン化リン酸ジエステルと反応させることによって、下記式 (9) で示される混合酸無水物が得られる。さらに、この混合酸無水物をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウム、好ましくはアジ化ナトリウムと反応させることにより式 (4) で示される酸アジドが得られ、さらにこの酸アジドを熱転位及び加水分解することによって、目的とする式 (2) のハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物が得られる。

【0136】この際、混合酸無水物とアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムとの反応におけるアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムの使用量は、混合酸無水物と十分反応できる量であれば制限されないが、混合酸無水物 1 モルに対して、通常、2～50 モル、好ましくは 2～10 モルである。なお、本発明においてアジ化水素酸を使用する際の水溶液におけるアジ化水素の濃度は、通常、1～20 %、好ましくは 2～10 % である。

【0137】本発明の第六の概念による混合酸無水物とアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムとの反応は、必要であれば還流しながら行われてもよく、また、その反応条件は、これらの反応が十分進行する条件であれば特に制限されないが、反応温度は、通常、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$  であり、反応時間は、通常、0.1～40 時間、好ましくは 0.1～20 時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、取り扱いのし易さ及び設備面を考慮して、好ましくは常圧下で行われる。

【0138】また、第六の概念において、上記混合酸無水物とアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムとの反応は、溶媒中であるいは無溶媒下で行われてもよいが、反応の進行のし易さ及び反応熱の制御を考慮すると、反応を溶媒中で行うことが好ましい。この際使用できる溶媒としては、水、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン及びテトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の炭化水素類；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素類；ならびにジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ベンジルエーテル及びtert-ブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。これらのうち、水、クロロホルム、ベンゼン及びトルエンが好ましく使用される。この際、溶媒を使用する際の溶媒の使用量は、溶媒における混合酸無水物の濃度が 1～80 (w/v) %、好ましくは 5～50 (w/v)

v) %となるような量である。

【0139】また、第六の概念の方法における酸アジドの熱転位及び加水分解に関する記載は、上記第二の概念における記載と同様である。

【0140】上記第六の概念における方法は、目的物質たるハロゲン化 $m$ -フェニレンジアミン化合物の収率が高く、反応の工程が煩雑でないなどの点から、発明において特に好ましく使用される。

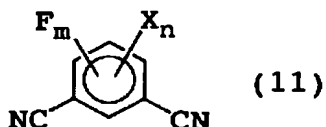
【0141】このようにして、上記第一から第六の概念による方法によって得られたハロゲン化 $m$ -フェニレンジアミン化合物は、シリカゲルやアルミナ等によるカラムクロマトグラフィー、蒸留、好ましくは固体蒸留、再結晶、再沈及び昇華などの公知の方法によって精製できる。

【0142】上記した第一から第六の概念による方法を用いることによって、ハロゲン化 $m$ -フェニレンジアミン化合物は、 $p$ -体のハロゲン化 $p$ -フェニレンジアミン化合物を副生することなく、高選択率でかつ高収率で製造できる。

【0143】本発明の方法において原料として特に好ましく使用される式(10)で示されるイソフタル酸化合物は、公知の方法によって製造されればよく特に制限されるものではない。具体的には、下記式(11)：

【0144】

【化74】

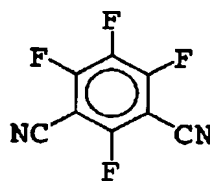


で示されるフッ素化イソフタロニトリル化合物（本明細書中では、単に「フッ素化イソフタロニトリル化合物」と称することもある）を加水分解する方法、 $m$ -キシレン、 $m$ -ジアルキルベンゼン及びこれらのアルキル基の水素が他の原子または原子団で置換されたものをハロゲン化した後、アルキル基を酸化する方法などが挙げられる。これらのうち、フッ素化イソフタロニトリル化合物を加水分解する方法が好ましく使用されるので、以下、この方法について説明する。

【0145】上記式(11)において、 $X$ 、 $m$ 及び $n$ は上記式(1)における定義と同様である。すなわち、フッ素化イソフタロニトリル化合物の特に好ましい例としては、下記式で表されるテトラフルオロイソフタロニトリルがある。

【0146】

【化75】



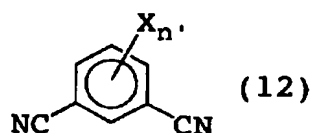
また、フッ素化イソフタロニトリル化合物を加水分解する方法においては、加水分解は酸および／またはアルカリの存在下で行われるが、その際使用される酸としては、濃硫酸、トリクロロ酢酸、硫酸、ピロリン酸、トリリン酸、トリメタリン酸及びテトラメタリン酸等のポリリン酸、トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、塩酸、発煙硫酸、濃塩酸、臭化水素酸、プロピオン酸、ギ酸、硝酸及び酢酸；ならびにこれらの混合物、例えば、トリフルオロ酢酸-無水トリフルオロ酢酸（混合比は、質量比で、1：9～9：1、好ましくは3：7～7：3）及びトリクロロ酢酸と硫酸との混合液（混合比は、質量比で、1：9～9：1、好ましくは3：7～7：3）などが挙げられる。上記酸は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。これらのうち、ポリリン酸、トリフルオロ酢酸-無水トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、塩酸、濃塩酸及び硫酸からなる群より選ばれる少なくとも一種、特に硫酸、濃塩酸及びポリリン酸が酸として好ましく使用される。また、上記方法で使用されるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム及び水酸化バリウムなどが挙げられ、これらのうち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム及び水酸化バリウムがアルカリとして好ましく使用される。同様に、上記アルカリは、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。さらに、酸および／またはアルカリの使用量は、フッ素化イソフタロニトリル化合物を十分加水分解できる量であれば特に制限されないが、通常、フッ素化イソフタロニトリル化合物に対して、1～80質量%、好ましくは5～50質量%である。また、上記加水分解の条件は、フッ素化イソフタロニトリル化合物を十分加水分解できる条件であれば特に制限されないが、加水分解温度は、通常、 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、加水分解時間は、通常、0.1～40時間、好ましくは0.1～20時間である。また、加水分解は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、好ましくは常圧下で行われる。

【0147】また、発明において、フッ素化イソフタロニトリル化合物は、公知の方法によって製造されればよく特に制限されるものではない。具体的には、特公昭63-5023号公報に記載の方法と類似の方法、より具体的に下式(12)：

41

【0148】

【化76】



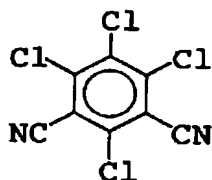
で示されるイソフタロニトリル化合物（本明細書中では、単に「イソフタロニトリル化合物」と称することもある）をフッ素化剤とフッ素置換反応させる方法などが挙げられる。これらのうち、イソフタロニトリル化合物をフッ素化剤と反応させる方法が好ましく使用されるので、以下、この方法について説明する。

【0149】上記式（12）において、Xは上記式

（1）における定義と同様であり、 $n'$  は、1～4の整数、好ましくは3～4の整数、特に好ましくは4であり、この際、 $n$ は、前記式（1）～（7）における $n$ 及び $m$ との合計が $n'$  であるという関係（ $n+m=n'$ ）を満たすものである。すなわち、下記式：

【0150】

【化77】



で表されるテトラクロロイソフタロニトリルは安価であり、ゆえにこれを原料として用いることにより本発明によるハロゲン化 $m$ -フェニレンジアミン（テトラフルオロ $m$ -フェニレンジアミン）もまた安価に製造できるため、テトラクロロイソフタロニトリルがイソフタロニトリル化合物の特に好ましい例である。

【0151】本発明において使用されるフッ素化剤としては、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化ナトリウム、フッ化バリウム、フッ化カルシウム及びフッ化アンチモンなどが挙げられ、これらのうち、取り扱いや入手の容易性などを考慮すると、フッ化カリウムが好ましく使用される。また、フッ素化剤の使用量は、式（12）で示されるイソフタロニトリル化合物の「X」のフッ素原子への置換数によって異なるが、好ましくはすべての「X」がフッ素原子に置換される。このため、フッ素化剤の使用量は、例えば、フッ化カリウムをフッ素化剤として使用する際には、イソフタロニトリル化合物1モルに対して、好ましくは、1～20モル、より好ましくは1～8モルである。

【0152】また、イソフタロニトリル化合物とフッ素化剤との反応条件は、これらの反応が十分進行する条件であれば特に制限されないが、反応温度は、通常、190～400℃、好ましくは250～350℃であり、反

42

応時間は、通常、2～48時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよいが、好ましくは常圧下で行われる。

【0153】本発明において、フッ素置換反応は、無溶媒下で行われてもあるいは溶媒中で行われてもよいが、好ましくは溶媒中で行われる。この際使用される溶媒としては、ベンゾニトリル、ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルホラン（TMSO<sub>2</sub>）、 $N$ -ジメチルホルムアミド（DMF）、 $N$ -メチル-2-ピロリドン（NMP）及びジメチルスルホラン（DMSO<sub>2</sub>）などが挙げられる。これらのうち、ベンゾニトリルが好ましく使用される。また、本発明において、溶媒を使用する際の溶媒の使用量は、溶媒におけるイソフタロニトリル化合物の濃度が1～80（w/v）%、好ましくは5～50（w/v）%となるような量である。なお、本発明において、反応速度を向上しさらに副反応を抑制することを目的として、無水条件下でフッ素置換反応を行うことが好ましく、このため、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $N$ -ジメチルホルムアミド、 $N$ -メチル-2-ピロリドン及びジメチルスルホランなどの吸湿性の高い溶媒を使用する際には、フッ素置換反応に先立ってベンゼンやトルエン等を加えて水分を予め除去することが好ましい。

【0154】また、本発明において、反応速度を高めて反応時間を短縮するために、フッ素置換反応を相間移動触媒の存在下で行うことが好ましく、この際使用できる相間移動触媒としては、具体的には、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル等のクラウン化合物及びポリエチレングリコール（分子量：300～600）などが挙げられる。相間移動触媒の添加量は、イソフタロニトリル化合物1モルに対して、0.01～0.25モルである。

【0155】

【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

【0156】合成例1

特公昭63-5023号公報 実施例1に記載の方法と同様にして、テトラフルオロイソフタルニトリルを合成した。

【0157】合成例2

1リットル容の四つ口フラスコに、合成例1で得られたテトラフルオロイソフタルニトリル50.0g（0.250mol）、及び66wt%硫酸480mlを加えた後、20時間還流、攪拌した後、室温に戻した。次に、3リットル容のビーカーに氷を入れ、この反応溶液を注いだ。さらに、この反応溶液をイソプロピルエーテルで抽出し、イオン交換水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を除去し、薄茶色固体54.98gを得た。この固体をヘキサン、トルエンの混合溶液より再結晶することにより、52.74g

(0.222 mmol) のテトラフルオロイソフタル酸を白色固体として得た (収率: 88.8%)。

#### 【0158】実施例1

50 ml 容の三口フラスコに、合成例2で得られたテトラフルオロイソフタル酸 2.0 g (8.40 mmol)、*t*-ブタノール 20 ml、トリエチルアミン 2.8 ml (20.16 mmol) 及びジフェニルリン酸アジド 4.4 ml (20.16 mmol) を仕込んだ。この混合物を、2.5 時間還流、攪拌し、室温に戻した後、クロロホルムを 30 ml 加え、飽和食塩水、希塩酸、イオン交換水で洗浄した。次に、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を除去し、茶色固体 2.52 g を得た。この茶色固体を 100 ml のナスフラスコに加え、更に酢酸エチル 10 ml、及び濃塩酸 4 ml を加えて室温で 16 時間攪拌した。500 ml 容のビーカーに氷を入れ、そこに反応溶液を注いだ後、pH が 1.4 になるまで水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。次に、クロロホルムで抽出し、イオン交換水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を除去することにより赤茶色固体 2.21 g を得た。この固体をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製することにより、1.25 g (6.94 mmol) のテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを白色固体として得た (収率: 82.6%)。

#### 【0159】実施例2

300 ml 容の三口フラスコに、合成例2で得られたテトラフルオロイソフタル酸 2.00 g (8.40 mmol)、濃硫酸 40 ml 及びクロロホルム 100 ml を仕込んだ。この混合液を攪拌しながら 50℃ に加熱した後、アジ化ナトリウム 1.31 g (20.15 mmol) を 40 分かけて加えた。次に、この混合液を 55℃ で 1.5 時間攪拌してから室温に戻して氷を加えた後、pH が 1.4 になるまで水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。さらに、クロロホルムで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した後、エバポレーターで溶媒を除去し、薄茶色固体 1.70 g を得た。この固体をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製することによって、1.12 g (6.22 mmol) のテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを白色固体として得た (収率: 74.0%)。

#### 【0160】実施例3

50 ml 容の三口フラスコに、合成例2で得られたテトラフルオロイソフタル酸 2.0 g (8.40 mmol)、アセトン 10 ml、トリエチルアミン 5.15 ml (36.96 mmol) を加え、塩水で -10℃ に冷却した。この冷混合液に、クロロギ酸エチル 3.53 ml (36.96 mmol) をアセトン 5 ml に溶解させた溶液を、-5℃ 以下を保ちながら 15 分かけて滴下した。次に、この反応溶液を -10 ~ -5℃ で 0.5 時間攪拌した後、これにアジ化ナトリウム 2.18 g (3

3.60 mmol) をイオン交換水 5 ml に溶解させた溶液を -5℃ 以下を保ちながら 30 分かけて滴下した。さらに、0℃ で 1.5 時間攪拌した後、氷水を入れた 500 ml 容のビーカーに溶液を注いだ。その後、この溶液をトルエンで抽出し、500 ml 容の三口フラスコに抽出溶液を加え、1 時間還流、攪拌した。エバポレーターでトルエンを除去した後、濃塩酸 20 ml を加え、徐々に加熱し、1 時間還流攪拌した。さらに、この溶液を室温まで冷やしてから 50 g の氷水を加え、pH が 1.4 になるまで水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。次に、この溶液をクロロホルムで抽出し、イオン交換水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を除去することにより赤茶色固体 1.81 g を得た。この固体をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製することにより、0.96 g (5.33 mmol) のテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを白色固体として得た (収率: 63.5%)。

#### 【0161】比較例1

50 ml 容の三口フラスコに、水酸化ナトリウム 4.0 g (101.84 mmol) 及びイオン交換水 25 ml を加えた。次に、氷浴で冷却しながら臭素 1.09 ml (21.18 mmol) を 15 分かけて滴下した後、テトラフルオロイソフタルアミド 2.0 g (8.47 mmol) を投入した。この混合液を 20 時間還流、攪拌してから室温に戻した後、イソプロピルエーテルで抽出し、イオン交換水で洗浄してから硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を除去し、茶色固体 2.42 g を得た。この固体を 50 ml 容の三口フラスコに入れ、更に 20% 塩酸 20 ml を加え、5 時間還流、攪拌した。室温に戻してから、500 ml 容のビーカーに氷水を入れ、そこに上記溶液を注いだ後、pH が 1.4 になるまで水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。次に、クロロホルムで抽出し、イオン交換水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、エバポレーターで溶媒を除去することにより赤茶色固体 0.25 g を得た。この固体をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製することにより、0.21 g (1.17 mmol) のテトラフルオロ-*m*-フェニレンジアミンを白色固体として得た (収率: 13.8%)。

#### 【0162】

【発明の効果】本発明のハロゲン化-*m*-フェニレンジアミン化合物の製造方法は、(ア) 式 (1) のフタロイル化合物 (I) を強酸中でアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムと反応させることからなる；(イ) 式 (3) のイソフタル酸誘導体 (I) をヒドラジン、さらには亜硝酸および/または亜硝酸ナトリウムと反応させることにより式 (4) の酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる；(ウ) 式 (5) のイソフタル酸誘導体 (II) をアジ化水素酸および/またはアジ化ナトリウムと反応させることにより式 (4)

の酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる；(エ)式(6)のフタロイル化合物(I I)をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることにより式(4)の酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる；(オ)ルイス塩基の存在下、溶媒中で、式(3)のイソフタル酸誘導体(I)を式(7)のアジド化合物と反応させることにより式(4)の酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなる；または(カ)ルイス塩基の存在下、溶媒中で、式(3)のイソフタル酸誘導体(I)を式(8)のハロゲン化リン酸ジエステルと反応させることにより式(9)の混合酸無水物を得、該混合

酸無水物をアジ化水素酸および／またはアジ化ナトリウムと反応させることにより式(4)の酸アジドを得、該酸アジドを熱転位及び加水分解することからなることを特徴とするものである。したがって、本発明の方法によると、目的とするハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物が高選択率にかつ高収率で製造できる。

【0163】また、ハロゲン化イソフタロニトリル、特に安価なテトラクロロイソフタロニトリルを出発原料として使用することによって、目的とするハロゲン化m-フェニレンジアミン化合物が、高選択率にかつ高収率で、さらに安価に製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥村 康則  
茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC30 AC46 AC52 AC59  
BA02 BA06 BA28 BA29 BA32  
BA36 BA37 BA51 BA69 BB11  
BB12 BB15 BB17 BB25 BB31  
BC10 BC11 BC19 BC31 BC34  
BE02 BE27 BE50 BE51 BE61  
BE90 BU46  
4H039 CA71 CA73 CG90